

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Patent
Attorney's Docket No. 019519-335

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
)
Yasuhito OSHIMA) Group Art Unit: 1752
)
Application No.: 09/985,872) Examiner: J. Chu
)
Filed: November 6, 2001) Confirmation No.: 4596
)
For: PHOTSENSITIVE LITHOGRAPHIC)
PRINTING PLATE)

RECEIVED
DEC 03 2003
TC 1700

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

1. Japan - Patent Application No. 2000-303899
Filed: October 3, 2001; and
2. Japan - Patent Application No. 2000-337688
Filed: November 6, 2000

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications are referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: November 24, 2003

By: Robert G. Mukai
Robert G. Mukai
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年10月 3日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-303899

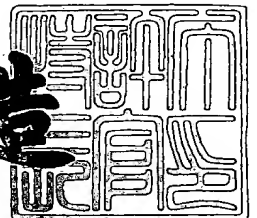
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3099015

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-34916
【あて先】 特許庁長官殿
【提出日】 平成12年10月 3日
【国際特許分類】 G03F 7/035
G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大島 康仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【請求項 2】 感光層に、さらに少なくとも光または熱重合開始剤、および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有してなることを特徴とする請求項 1 記載の感光性平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性平版印刷版に関し、特にレーザー光による描画に適した感光性平版印刷版に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、感光性平版印刷版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有する P S 版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。

【 0 0 0 3 】

近年、画像情報をコンピューターを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及してきている。そして、その様なデジタル化技術に対応した新しい画像出力方式が種々実用される様になってきた。その結果レーザー光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介す事無く、直接印刷版を製造するコンピューター トウ プレート（C T P）技術が切望されており、これに適應した感光性平版印刷版を得ることが重要な技術課題となっている。

【 0 0 0 4 】

このような走査露光可能な感光性平版印刷版としては、親水性支持体上にレーザー露光によりラジカルやブロンズテッド酸などの活性種を発生しうる感光性化合物を含有した親油性感光性樹脂層（以下、感光層ともいう）を設けた構成が提案され、既に上市されている。この感光性平版印刷版をデジタル情報に基づきレーザー走査し活性種を発生せしめ、その作用によって感光層に物理的、あるいは化学的な変化を起こし不溶化あるいは可溶化させ、引き続き現像処理することによってネガ型あるいはポジ型の平版印刷版を得ることができる。

【0005】

特に、親水性支持体上に感光スピードに優れる光重合開始剤、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物、およびアルカリ現像液に可溶な高分子バインダーとを含有する光重合型の感光層、および必要に応じて酸素遮断性の保護層とを設けたネガ型感光性平版印刷版は、生産性に優れ、さらに現像処理が簡便であり、解像度や着肉性も良いといった利点から、望ましい印刷性能を有する刷版となりうる。

【0006】

従来、印刷版を高耐刷化する目的で特公平7-120040号公報、特公平7-120041号公報、特公平7-120042号公報、特公平8-12424号公報、特開昭63-287944号公報、特開昭63-287947号公報、特開平1-271741号公報等に記載のようにウレタン樹脂バインダーが用いられてきた。しかし、これら特許公報においてはレーザー走査露光による描画に関する記載は全くなされていない。また、特願平11-116232号明細書には、ウレタンバインダーを含有するレーザー走査露光に好適な平版印刷版の記載があるが、耐刷性、生産性の点で十分なものではなかった。つまり、生産性をさらに高める目的で走査スピードを上げていくと、単位面積当たりの露光エネルギーがそれに応じて小さくなるため、露光部／未露光部のディスクリミネーションが小さくなってしまい、現像液中のアルカリ成分によって画像部がダメージを受け易くなるため、高い耐刷性が得られないといった問題を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の技術の欠点を克服し、非常に高い耐刷性を有する平版印刷版を与えことができ、レーザ光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ感光性平版印刷版を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、感光層を構成する高分子バインダーとして用いるウレタン樹脂に現像性を付与する成分として、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するものを用いることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を成すに至った。

すなわち、本発明は、支持体上に、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版である。

【0009】

本発明の感光性平版印刷版の特徴の一つは、高分子バインダーとして用いるウレタン樹脂にアルカリ現像性を付与する成分として、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するものを用いることにある。これによって本発明の感光性平版印刷版に、単位面積当たりの照射エネルギーが少ない露光条件においても十分な耐刷性と、高い生産性を付与することができる。

【0010】

本発明によって得られる効果の原因は未だ明らかでないが、従来公知のウレタンバインダーでは照射エネルギーが少ないことに起因して画像部への現像液の浸透、感光層のダメージが起き易く、耐刷性が低いのに対し、カルボン酸の近傍に疎水性の高い環状脂肪族炭化水素構造を導入することによって、現像液の浸透が抑制され、高い耐刷性を発現するものと考えられる。これによって、生産性と耐刷性を兼ね備えた印刷版が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の感光性平版印刷版の感光層について詳細に説明する。

【高分子バインダー】

最初に、本発明の特徴である高分子バインダーについて説明する。

本発明における感光性平版印刷版の感光層に使用する高分子バインダーは、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する。

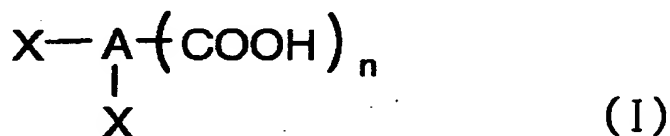
【0012】

本発明におけるポリウレタン樹脂としては、脂肪族環状構造とカルボキシル基とヒドロキシル基および -NHR^1 基（ R^1 は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1から20までの1価の炭化水素基を表す）からなる群から選ばれる基を2個有する化合物とジイソシアネート化合物との反応によって得られるポリウレタン樹脂が好ましい。

脂肪族環状構造とカルボキシル基とヒドロキシル基および -NHR^1 基（ R^1 は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1から20までの1価の炭化水素基を表す）からなる群から選ばれる基を2個有する化合物としては、一般式（I）で表される化合物が好ましい。

【0013】

【化1】



【0014】

（式中、Aは置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する炭素数3から80までの（ $n+2$ ）価の炭化水素基を表す。Xはそれぞれ独立してヒドロキシル基、または -NHR^1 基を表す（ R^1 は水素原子、または置換基を有していてもよい炭素数1から20までの1価の炭化水素基を表す）。 n は1から5までの整数を表す。）

【0015】

一般式 (I) における A としての置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する炭素数 3 から 80 までの $(n+2)$ 価の炭化水素基としては、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン、デカヒドロナフタレン、パーヒドロフルオレン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカン、アダマンタン、クアドリシ克蘭、コングレッササン、キュバン、スピロ [4. 4] オクタン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロデカトリエン、シクロオクタテトラエン、ノルボルニレン、オクタヒドロナフタレン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタジエン、ビシクロ [4. 3. 0] ノナジエン、ジシクロペンタジエン、ヘキサヒドロアントラセン、スピロ [4. 5] デカジエン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を $(n+2)$ 個除き、 $(n+2)$ 価の炭化水素基としたものを挙げるができる。

【0016】

脂肪族環状構造を構成する化合物の任意の炭素原子は、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で、一個以上置き換えられていてもよい。

【0017】

耐刷性の点で、A は 5 から 8 員環までの単環脂肪族炭化水素、4 個以下の環から構成される縮合多環脂肪族炭化水素、スピロ脂肪族炭化水素、脂肪族炭化水素環集合であることが好ましい。

【0018】

置換基としては水素を除く 1 価の非金属原子団を挙げることができ、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリール

アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイル
 オキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアルキルカルバモイ
 ルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-ア
 リールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、
 アシルチオ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールア
 シルアミノ基、ウレイド基、N'-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキ
 ルウレイド基、N'-アリールウレイド基、N', N'-ジアリールウレイド基
 、N'-アルキル-N'-アリールウレイド基、N-アルキルウレイド基、N-
 アリールウレイド基、N'-アルキル-N-アルキルウレイド基、N'-アルキ
 ル-N-アリールウレイド基、N', N'-ジアルキル-N-アルキルウレイド
 基、N', N'-ジアルキル-N-アリールウレイド基、N'-アリール-N-
 アルキルウレイド基、N'-アリール-N-アリールウレイド基、N', N'-
 ジアリール-N-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリール-N-アリール
 ウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'
 -アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニル
 アミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカ
 ルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-
 アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキ
 シカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩
 基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、
 N-アルキルカルバモイル基、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリー
 ルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-ア
 リールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ア
 ルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその
 共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナ
 モイル基、N-アルキルスルフィナモイル基、N, N-ジアルキルスルフィナモ
 イル基、N-アリールスルフィナモイル基、N, N-ジアリールスルフィナモイ
 ル基、N-アルキル-N-アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N
 -アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリ

ールスルファモイル基、N，N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N-アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルスルファモイル基 ($-\text{SO}_2\text{NHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、N-アルキルスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、N-アリールスルホニルカルバモイル基 ($-\text{CONHSO}_2(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oalkyl})_3$)、アリーロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{Oaryl})_3$)、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$)、ジアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、モノアルキルホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$) 及びその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$) 及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})_2$)、ジアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})_2$)、アルキルアリールボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{aryl})$)、ジヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{OH})_2$) およびその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{alkyl})(\text{OH})$) およびその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ($-\text{B}(\text{aryl})(\text{OH})$) およびその共役塩基基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0019】

好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

一般式 (I) 中、X は、ヒドロキシル基、または -NHR^1 基 (R^1 は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 から 20 までの一価の炭化水素基を表す) を表す。

【0020】

炭素数 1 から 20 までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

R^1 が有していてもよい置換基としては、A が有しうる置換基として挙げたものと同様である。

【0021】

合成が容易であることから、A はそれぞれ独立してヒドロキシル基、またはアミノ基であることが好ましく、そのうち少なくとも 1 個はヒドロキシル基であることがより好ましく、1 級のヒドロキシル基であることがさらに好ましい。

【0022】

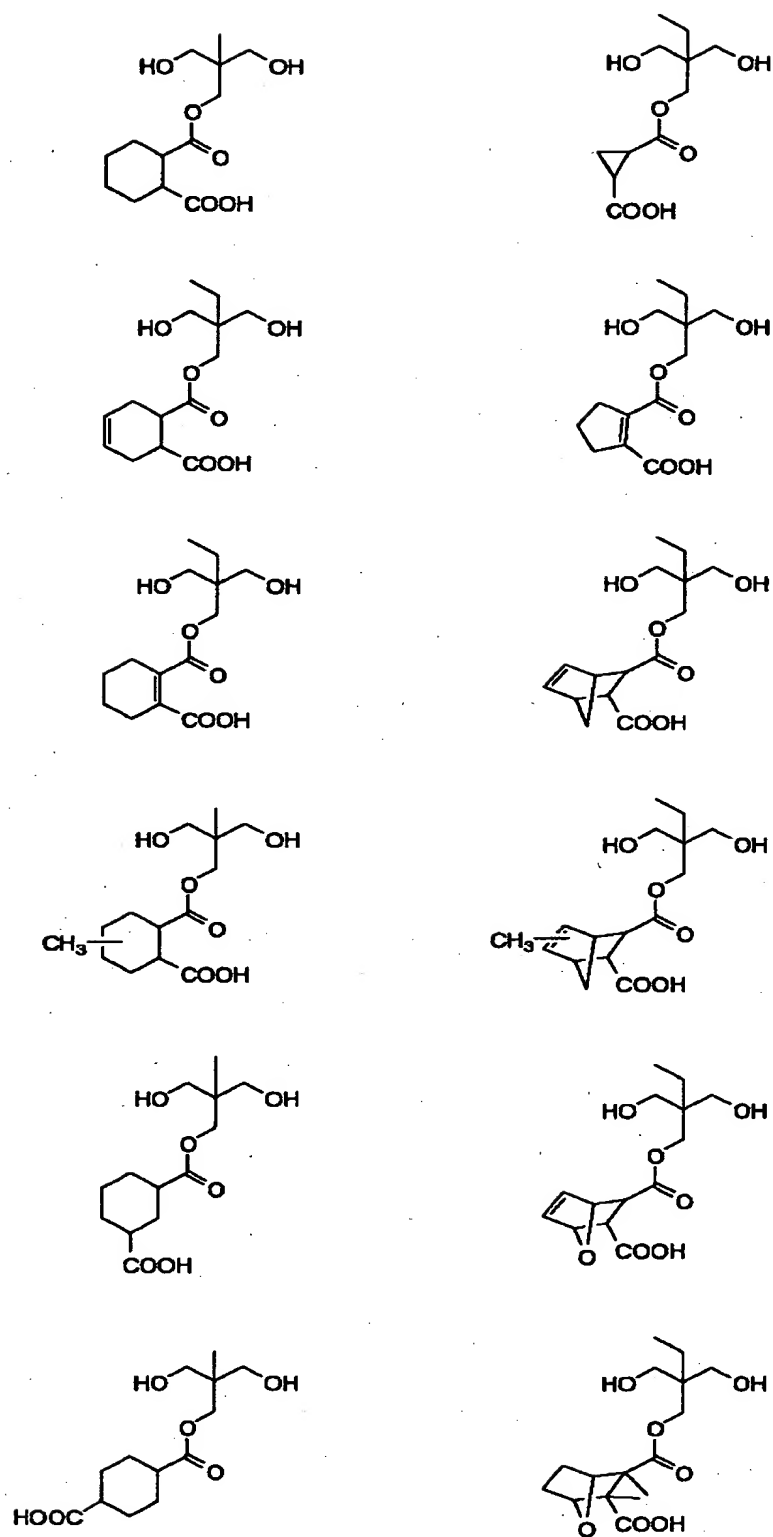
n は 1 から 5 までの整数を表す。耐刷の点で好ましくは 1 から 3 のであり、1 がさらに好ましい。

【0023】

以下に一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

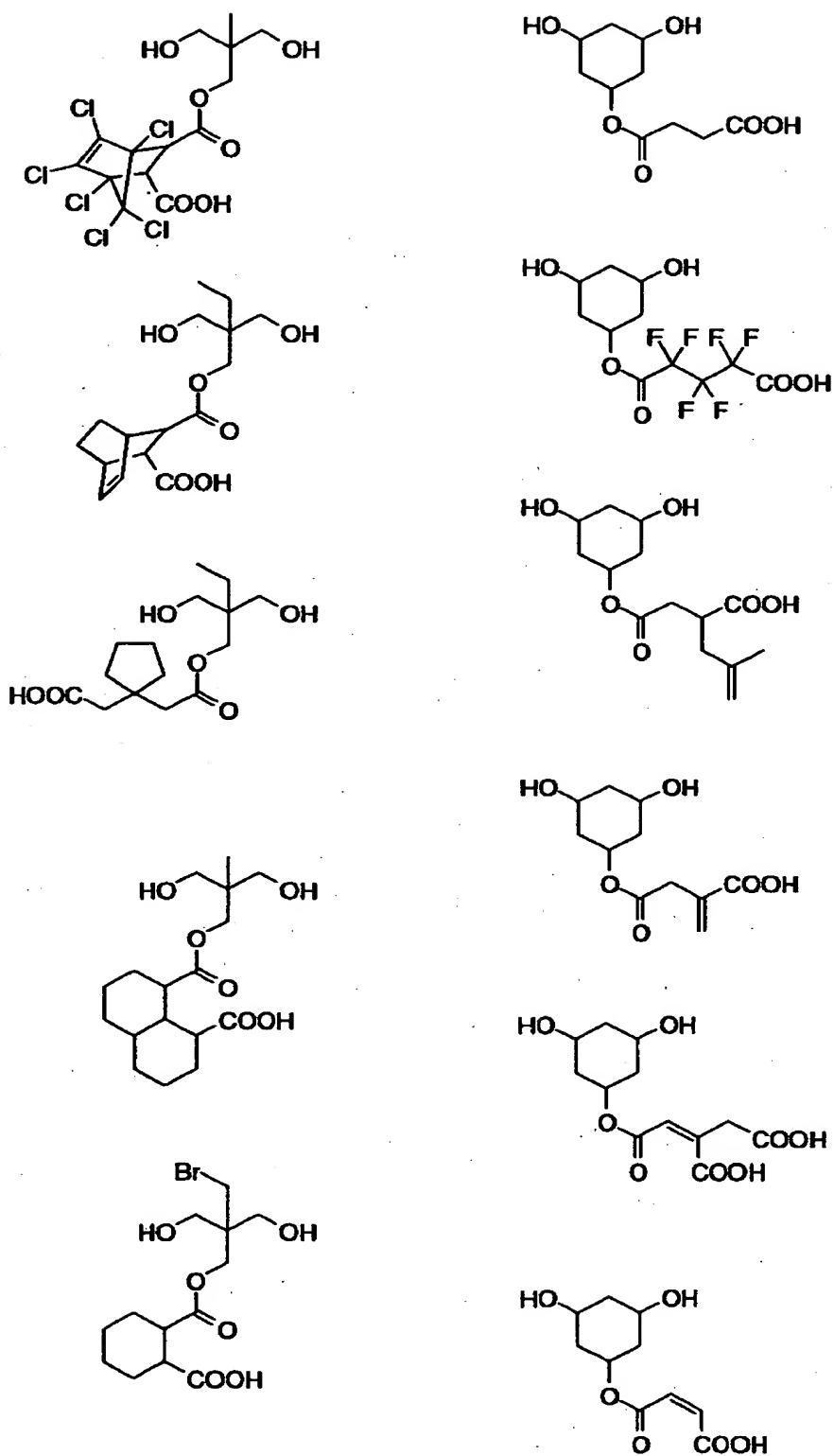
【0024】

【化 2】



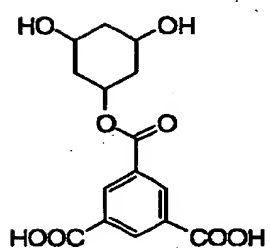
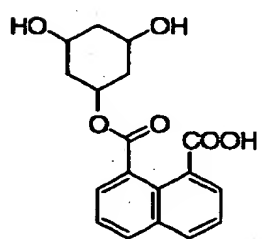
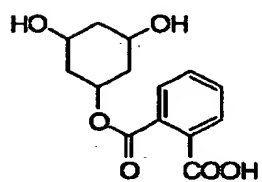
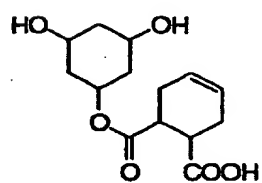
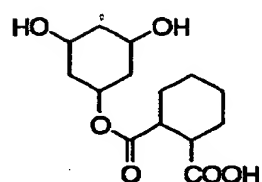
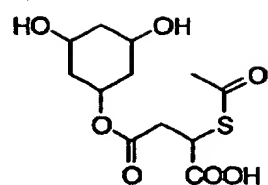
【0025】

【化 3】

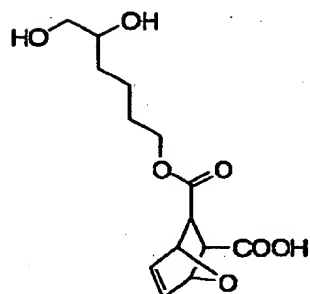
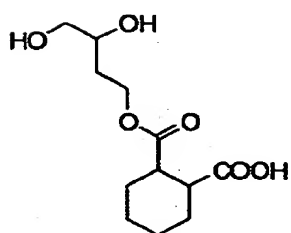
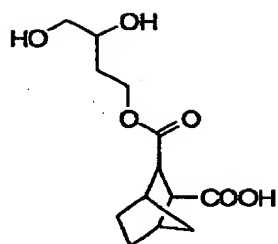
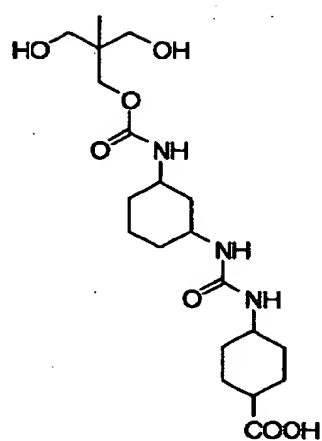


【0026】

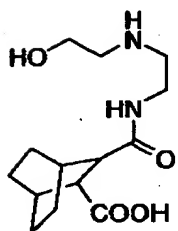
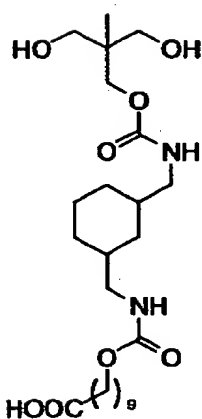
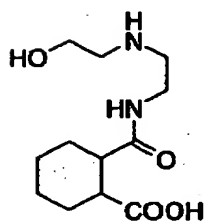
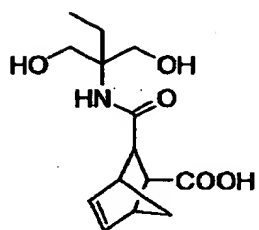
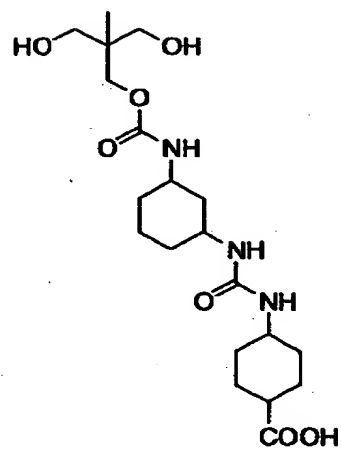
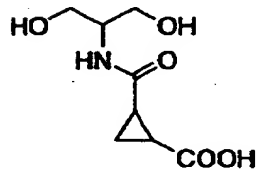
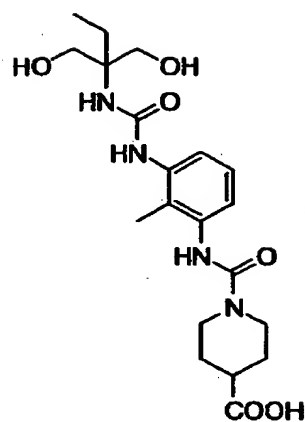
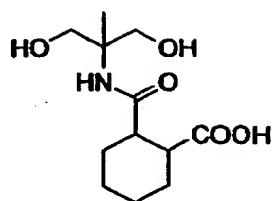
【化 4】



【0027】

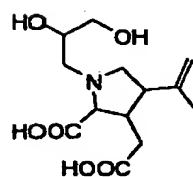
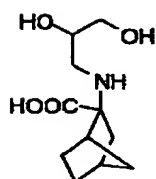
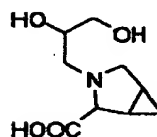
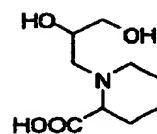
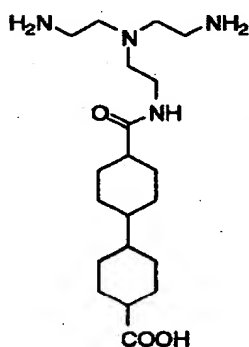
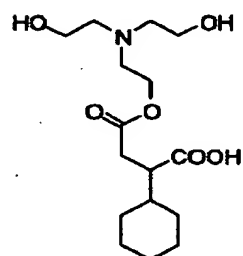
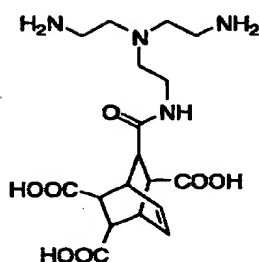
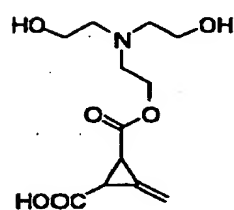
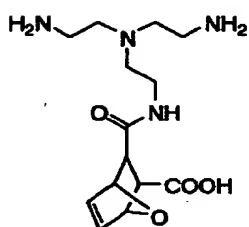
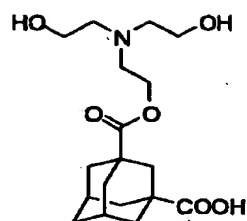
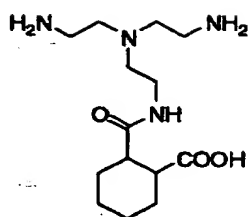


【化5】



【0028】

【化 6】



【0029】

一般式 (I) で表される化合物由来の構造は、ウレタン樹脂バインダー中に 1

種類だけであってもよいし、2種類以上含有していてもよい。

【0030】

本発明におけるウレタン樹脂ポリマーは、ジイソシアネート化合物と、一般式（I）で表される化合物だけから合成されてもよいが、通常、他のジオール化合物類と組み合わせられて合成される。

【0031】

このような組み合わせによって合成されるウレタン樹脂ポリマーにおける一般式（I）で表される繰り返し単位の総含有量は、その構造や、感光層の設計等によって適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、1から50モル%、より好ましくは10から50モル%、さらに好ましくは20から50モル%の範囲で含有される。

【0032】

ジイソシアネート化合物、および、一般式（I）で表される化合物と組み合わせて使用される他のジオール化合物類は、従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック—基礎編—（高分子学会編、培風館、1986）」記載の化合物が挙げられる。このようなジイソシアネート化合物、および、一般式（I）で表される化合物と組み合わせて使用される他のジオール化合物類は、それぞれ単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【0033】

ジイソシアネート化合物の具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等のような脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシ

クロヘキサン-2, 4 (または2, 6) ジイソシアネート、1, 3- (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等のような脂環族ジイソシアネート化合物; 1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のようなジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0034】

ジオール化合物類の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタングリコール、1, 4-ビス- β -ヒドロキシエトキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加体、ビスフェノールFのプロピレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加体、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加体、ヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテル、p-キシリレングリコール、ジヒドロキシエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-2, 4-トリレンジカルバメート、2, 4-トリレン-ビス(2-ヒドロキシエチルカルバミド)、ビス(2-ヒドロキシエチル)-m-キシリレンジカルバメート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、cis-2-ブテン-1, 4-ジオール、trans-2-ブテン-1, 4-ジオール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、4-メチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、4-アセチルカテコール、3-メトキシカテコール、4-フェニルカテコール、4-メチルレゾルシン、4-エチルレゾルシン、4-tert-ブチルレゾルシン、4-ヘキシルレゾルシン、4-クロロレゾ

ルシン、4-ベンジルレゾルシン、4-アセチルレゾルシン、4-カルボメトキシレゾルシン、2-メチルレゾルシン、5-メチルレゾルシン、t-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-t-アミルハイドロキノン、テトラメチルハイドロキノン、テトラクロロハイドロキノン、メチルカルボアミノハイドロキノン、メチルウレイドハイドロキノン、メチルチオハイドロキノン、ベンゾノルボルネン-3, 6-ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、3, 3'-ジクロロビスフェノールS、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-チオジフェノール、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 4-ビス(2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピル)ベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルアミン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシアントラキノン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルベンジルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシフェニルアセテート、レゾルシンモノ-2-ヒドロキシエチルエーテルや、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ジ-1, 2-プロピレングリコール、トリ-1, 2-プロピレングリコール、テトラ-1, 2-プロピレングリコール、ヘキサ-1, 2-プロピレングリコール、ジ-1, 3-プロピレングリコール、トリ-1, 3-プロピレングリコール、テトラ-1, 3-プロピレングリコール、ジ-1, 3-ブチレングリコール、トリ-1, 3-ブチレングリコール、ヘキサ-1, 3-ブチレングリコール、

【0035】

平均分子量1000のポリエチレングリコール、平均分子量1500のポリエチレングリコール、平均分子量2000のポリエチレングリコール、平均分子量3

000のポリエチレングリコール、平均分子量7500のポリエチレングリコール、平均分子量400のポリプロピレングリコール、平均分子量700のポリプロピレングリコール、平均分子量1000のポリプロピレングリコール、平均分子量2000のポリプロピレングリコール、平均分子量3000のポリプロピレングリコール、平均分子量4000のポリプロピレングリコール、三洋化成工業(株)製PTMG650、PTMG1000、PTMG20000、PTMG3000、ニューポールPE-61、ニューポールPE-62、ニューポールPE-64、ニューポールPE-68、ニューポールPE-71、ニューポールPE-74、ニューポールPE-75、ニューポールPE-78、ニューポールPE-108、ニューポールPE-128、ニューポールBPE-20、ニューポールBPE-20F、ニューポールBPE-20NK、ニューポールBPE-20T、ニューポールBPE-20G、ニューポールBPE-40、ニューポールBPE-60、ニューポールBPE-100、ニューポールBPE-180、ニューポールBP-2P、ニューポールBPE-23P、ニューポールBPE-3P、ニューポールBPE-5P、ニューポール50HB-100、ニューポール50HB-260、ニューポール50HB-400、ニューポール50HB-660、ニューポール50HB-2000、ニューポール50HB-5100等のポリエーテルジオール化合物、さらにポリエステルジオール化合物やポリカーボネートジオール化合物が挙げられる。

【0036】

また、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(2-ヒドロキシエリタ)プロピオン酸、2, 2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミド等のカルボキシル基を含有するジオール化合物と組み合わせて用いることもできる。

【0037】

さらに、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、プロパン-1, 2-ジアミン、ビス(3-アミノプロピル)メチルアミン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルシロキサン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、4-アミノ-2, 2-6, 6-テトラメチルピペリジン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、リジン、L-シスチン、イソホロレンジアミン等のような脂肪族ジアミン化合物；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、ベンジジン、o-ジトルイジン、o-ジアニシジン、4-ニトロ-m-フェニレンジアミン、2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンジアミン、ビス-(4-アミノフェニル)スルホン、4-カルボキシ-o-フェニレンジアミン、3-カルボキシ-m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、1, 8-ナフタレンジアミン等のような芳香族ジアミン化合物；2-アミノイミダゾール、3-アミノトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール、4-アミノピラゾール、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-カルボキシトリアゾール、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2, 6-ジアミノピリジン、L-ヒスチジン、DL-トリプトファン、アデニン等のような複素環アミン化合物；エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、1-アミノ-3-プロパノール、2-アミノエトキシエタノール、2-アミノチオエトキシエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、o-アミノフェノール、4-メチル-2-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-メトキシ-3-アミノフェノール、4-ヒドロキシベンジルアミン、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノサリチル酸、4-ヒドロキシ-N-フェニルグリシン、2-アミノベンジルアルコール、4-アミノフェネチルアルコール、2-カルボキシ-5-アミノ-1-ナフトール、L-チロシン等のようなアミノアルコールまたはアミノフェノール化合物も使用しうる。

【0038】

また、ポリマー合成において、未反応の末端イソシアネート基をラジカル重合性基含有アルコール化合物でキャッピングし、反応を停止させたウレタンポリマーは、耐刷性をさらに向上させるのでより好ましい。ラジカル重合性基含有アルコール化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0039】

また、本発明におけるウレタンバインダーは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。さらに、従来公知の高分子バインダーを1種以上添加して、混合物として用いてもよい。混合物として用いる場合には、添加する高分子バインダーは、高分子バインダー成分の総重量に対し1から60重量%、好ましくは1から40重量%、さらに好ましくは1から20重量%の範囲で用いられる。添加高分子バインダーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダー、ウレタンバインダー、アセタール変性ポリビニルアルコール系樹脂（ブチラール樹脂など）等が好ましく用いられる。

【0040】

次に、高分子バインダー以外の感光層成分について説明する。

本発明の平版印刷版用原版の感光層に用いられる画像形成のための感光材料としては、従来公知のものであればポジ型、ネガ型いずれのものでも制限なく使用できるが、好ましくはネガ型感光材料である。このようなネガ型感光材料としては、光または熱酸発生剤と酸触媒架橋性化合物との組み合わせや、光または熱重合開始剤とラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の組み

合わせ等があるが、少なくとも光または熱重合開始剤、およびラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有してなる光または熱重合性感光層であることが特に好ましい。

【0041】

さらに、本発明における感光性平版印刷版は、300から1,200nmの波長を有するレーザー光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版印刷版に比べ、高い耐刷性を発現する。

【0042】

〔光または熱重合性ネガ型感光層〕

本発明の感光性平版印刷版における特に好ましい感光層は、必須成分として、本発明に係わるポリウレタン樹脂バインダー、光または熱重合開始剤、および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物（以下、単に付加重合性化合物ともいう）を含有してなる光または熱重合性ネガ型感光層である。その他、この感光層には必要に応じて、増感剤、着色剤、可塑剤、重合禁止剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

【0043】

〔付加重合性化合物〕

光又は熱重合性ネガ型感光層に使用される、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボ

ン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【 0 0 4 4 】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【 0 0 4 5 】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタク

リレート、トリメチロールプロバントリメタクリレート、トリメチロールエタン
トリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジ
オールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリ
トールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエ
リスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート
、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレ
ート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ
-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-(メタ
クリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0046】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレ
ングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4
-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、
ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等があ
る。

【0047】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメ
チレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソル
ビトールテトラジクロトネート等がある。

【0048】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、
ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネー
ト等がある。

【0049】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレン
グリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラ
マレート等がある。

【0050】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号公報、特公

昭 5 1 - 4 7 3 3 4 号公報、特開昭 5 7 - 1 9 6 2 3 1 号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭 5 9 - 5 2 4 0 号公報、特開昭 5 9 - 5 2 4 1 号公報、特開平 2 - 2 2 6 1 4 9 号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平 1 - 1 6 5 6 1 3 号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【 0 0 5 1 】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

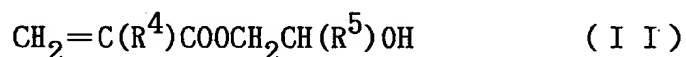
【 0 0 5 2 】

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭 5 4 - 2 1 7 2 6 号公報記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

【 0 0 5 3 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報中に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式 (I I) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】



【 0 0 5 5 】

(ただし、 R^4 および R^5 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【 0 0 5 6 】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号公報、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号公報、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号公報、特公昭 6 2 - 3 9

417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0057】

さらに、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0058】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0059】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的なネガ型感光性平版印刷版の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反

面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうる事がある。

【0060】

また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80重量%、更に好ましくは25～75重量%の範囲で使用される。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0061】

〔光又は熱重合開始剤〕

光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、または2種以上の光重合開始剤の併用系（光重合開始系）を適宜選択して使用することができる。

【0062】

青色半導体レーザー、Arレーザー、赤外半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合には、種々の光重合開始剤（系）が提案されており、例えば米国特許第2,850,445号明細書に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号公報）、ヘキサアリアルピイミダゾールとラジカル発生剤と染

料との併用系（特公昭45-37377号公報）、ヘキサアリアルピイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報）、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号公報）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号公報）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号公報、特開昭58-15503号公報）、ピイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系（特開昭59-140203号公報）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1504号公報、特開昭59-140203号公報、特開昭59-189340号公報、特開昭62-174203号公報、特公昭62-1641号公報、米国特許第4766055号明細書）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-1718105号公報、特開昭63-258903号公報、特開平3-264771号公報など）、染料とボレート化合物の系（特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開昭64-13140号公報、特開昭64-13141号公報、特開昭64-13142号公報、特開昭64-13143号公報、特開昭64-13144号公報、特開昭64-17048号公報、特開平1-229003号公報、特開平1-298348号公報、特開平1-138204号公報など）、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系（特開平2-179643号公報、特開平2-244050号公報）、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系（特開昭63-221110号公報）、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系（特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報）、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系（特開平6-295061号公報）、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系（特開平8-334897号公報）等を挙げることができる。

【0063】

本発明のネガ型感光性平版印刷版の感光層において、特に好ましい光重合開始剤（系）は、少なくとも1種のチタノセンを含有する。

本発明において光重合性開始剤（系）として用いられるチタノセン化合物は、

その他の増感色素との共存下で光照射した場合、活性ラジカルを発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41483号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-291号公報、特開平3-27393号公報、特開平3-12403号公報、特開平6-41170号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0064】

さらに具体的には、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル（以下「T-1」ともいう。）、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス（シクロペンタジエニル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（ピル-1-イル）フェニル）チタニウム（以下「T-2」ともいう。）等を挙げることができる。

【0065】

これらのチタノセン化合物は、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0066】

これらのチタノセン化合物の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物同様、ネガ型感光性平版印刷版の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高める事ができる。上記チタノセン化合物等の光重合開始剤の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層の不揮発性成分100重量部に対し、0.5～80重量部、好ましくは1～50重量部の範囲で用いることで十分な感光性が得られる。一方、黄色等、白色灯化での使用に際しては、500nm付近の光によるカブリ性の点からチタノセンの使用量は少ない事が好ましいが、その他の増感色素との組み合わせによりチタノセンの使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げても十分な感光性を得ることができる。

【0067】

760から1,200nmの赤外線を発するレーザーを光源とする場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0068】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラソロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0069】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224

793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434, 875号明細書記載のシアニン染料等を挙げる事ができる。

【0070】

また、米国特許第5, 156, 938号明細書記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号明細書記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号公報（米国特許第4, 327, 169号明細書）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、同58-220143号公報、同59-41363号公報、同59-84248号公報、同59-84249号公報、同59-146063号公報、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号公報、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0071】

また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げる事ができる。

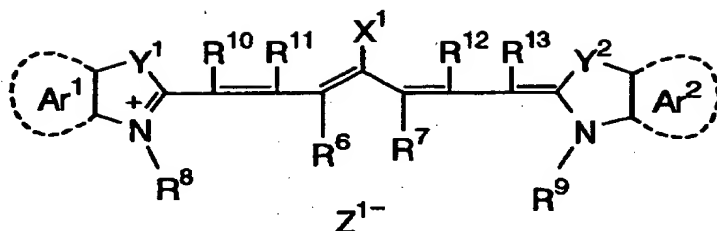
【0072】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式（III）で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0073】

【化 7】

一般式 (III)



【0074】

一般式 (III) 中、 X^1 は、ハロゲン原子、または X^2-L^1 を示す。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1から12の炭化水素基を示す。 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素原子数1から12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^6 および R^7 は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^6 と R^7 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0075】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^8 、 R^9 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 R^6 から R^{13} のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存

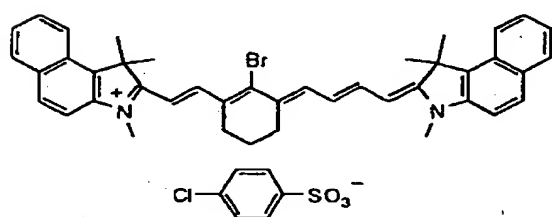
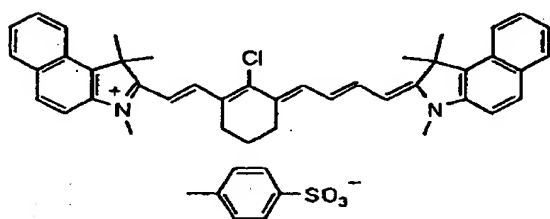
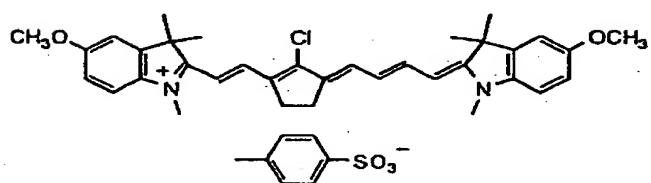
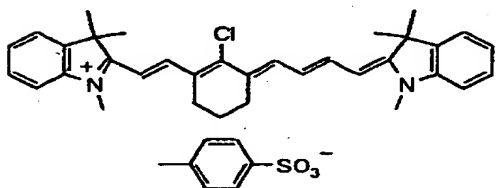
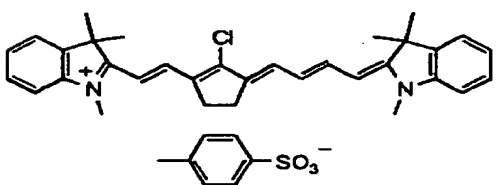
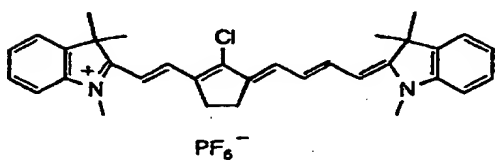
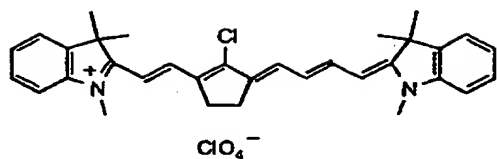
安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【 0 0 7 6 】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下の特願平 1 1 - 3 1 0 6 2 3 号明細書に記載されたものを挙げることができる。

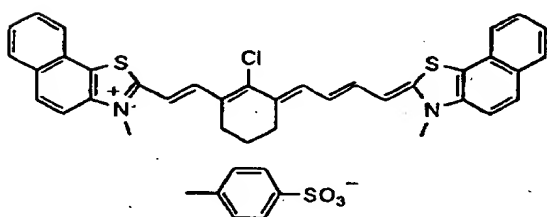
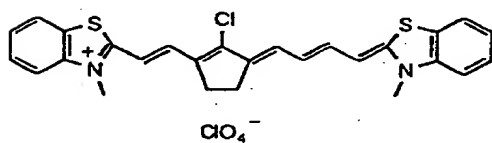
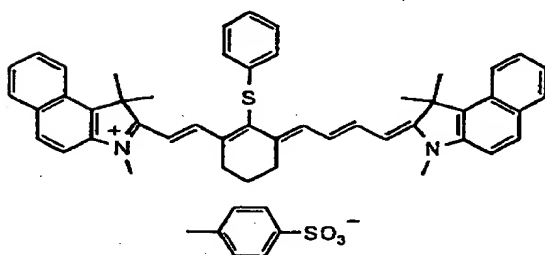
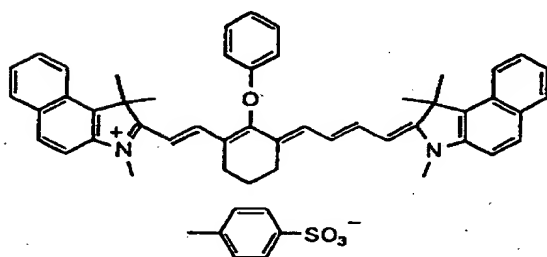
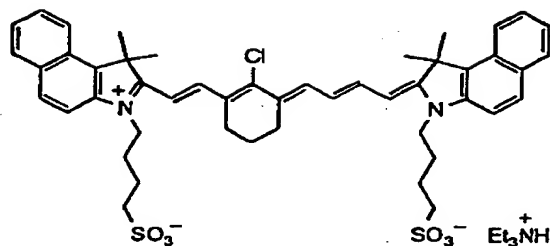
【 0 0 7 7 】

【 化 8 】



【0078】

【化9】



【0079】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、

「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

【0080】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0081】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0082】

顔料の粒径は0.01 μm から10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05 μm から1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μm から1 μm の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μm 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μm を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【0083】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライ

ター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0084】

これらの赤外線吸収剤は、感光層に添加してもよいし、別の層、例えば上塗り層、下塗り層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型感光性平版印刷版を作成した際に、感光層の波長760nmから1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1から3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記赤外線吸収剤の添加量と感光層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。感光層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの感光層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に感光層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0085】

熱分解型ラジカル発生剤は、前記赤外線吸収剤と組み合わせて用い、赤外線レーザーを照射した際にラジカルを発生する化合物を指す。ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。

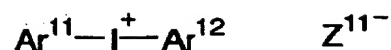
【0086】

本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式(IV)から(VI)で表されるオニウム塩である。

【0087】

【化10】

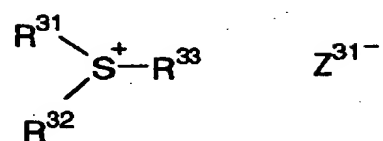
一般式 (IV)



一般式 (V)



一般式 (VI)



【0088】

式 (IV) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下（置換基の炭素数を含む）のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【0089】

式 (V) 中、 Ar^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下（置換基の炭素数を含む）のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリールア

ミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0090】

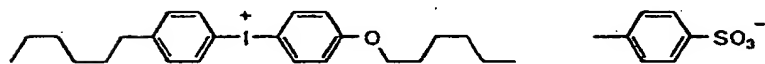
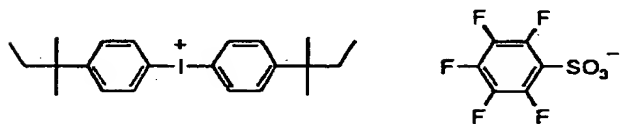
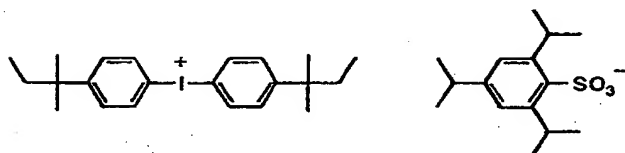
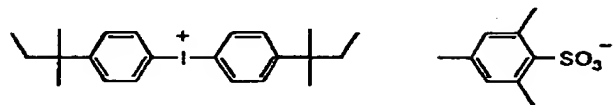
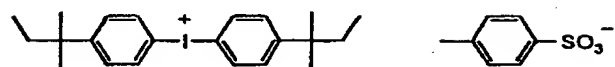
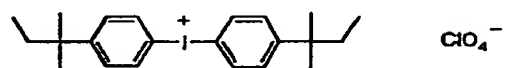
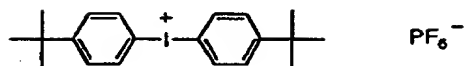
式(VI)中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下(置換基の炭素数を含む)の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、または炭素原子数12個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0091】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、下記の特願平11-310623号明細書に記載されたものを挙げることができる。

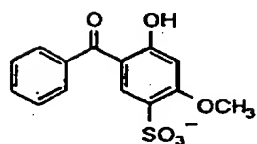
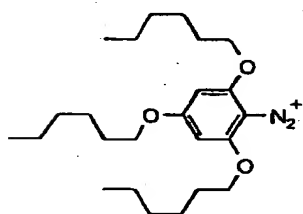
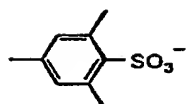
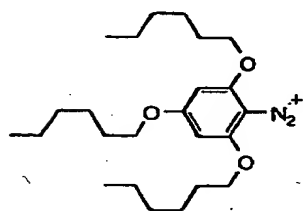
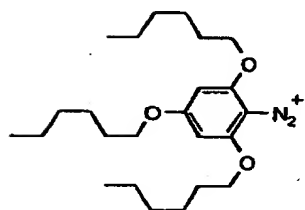
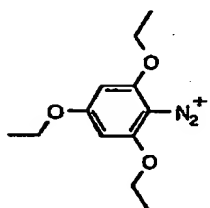
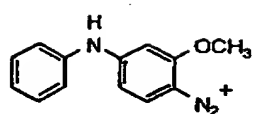
【0092】

【化 11】



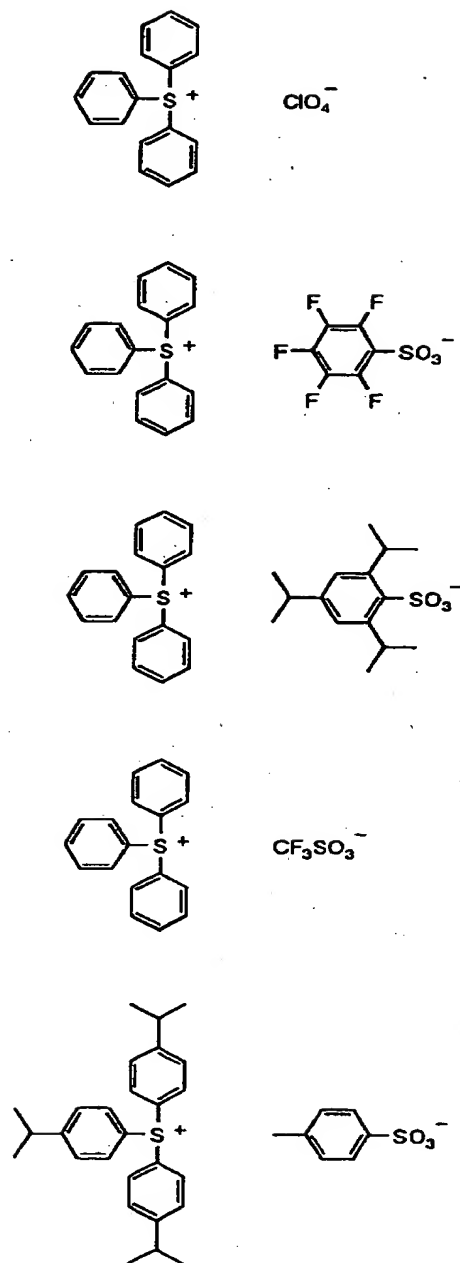
【0093】

【化 1 2】



【0094】

【化 13】



【0095】

本発明において用いられる熱分解型ラジカル発生剤は、極大吸収波長が400 nm以下であることが好ましく、さらに360 nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、ネガ型感光性平版印刷版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0096】

これら熱分解型ラジカル発生剤は、感光層塗布液の全不揮発性成分に対し0.1から50重量%、好ましくは0.5から30重量%、特に好ましくは1から20重量%の割合で感光層塗布液中に添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。これらのラジカル発生剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの熱分解型ラジカル発生剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、同一の層に添加するのがより好ましい。

【0097】

本発明の感光性平版印刷版の感光層として好ましい光または熱重合性ネガ型感光層には、以上の基本成分の他に、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

【0098】

〔共増感剤〕

光重合性感光層には、共増感剤を用いることで、該感光層の感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の光重合開始剤（系）の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、（a）還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、（b）酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、（c）活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0099】

（a）還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素－ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素－ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル－

s-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

【0100】

窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

【0101】

酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

【0102】

オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリアルヨードニウム塩類、トリアリアルスルホニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フェロセン、鉄アレール錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0103】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリアルアルキルボレート類が好適に使用される。

【0104】

アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

【0105】

含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換

えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0106】

α -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- α 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらとヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げる事ができる。

【0107】

スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げる事ができる。

【0108】

(c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物

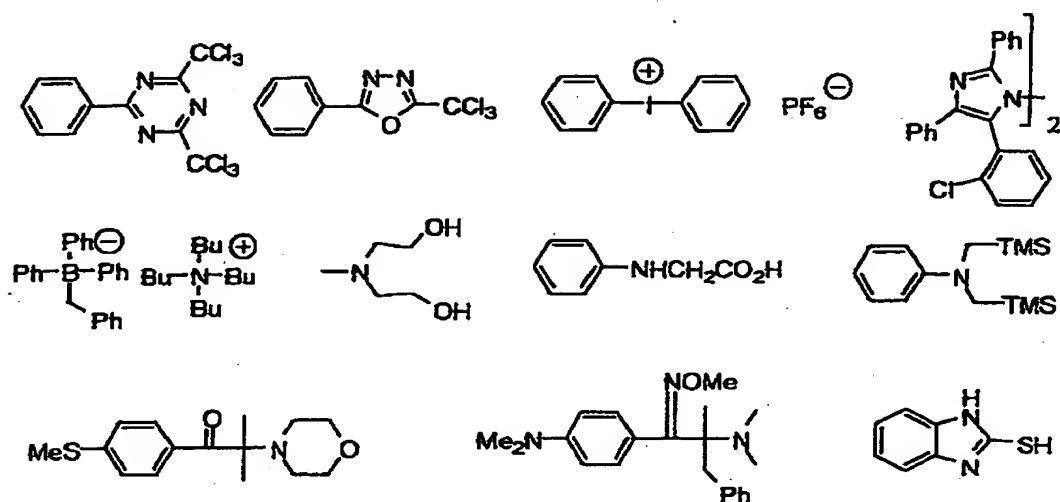
例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

【0109】

これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913号公報中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明の感光性平版印刷版の感光層に用いられるものは、これらに限定されるものはない。

【0110】

【化 14】



【0111】

これらの共増感剤に関しても、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0112】

これらの共増感剤は、単独または2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは3～50重量部の範囲が適当である。

【0113】

〔重合禁止剤〕

また、本発明の感光性平版印刷版の感光層として特に好ましい光または熱重合性ネガ型感光層においては、ネガ型感光性組成物の製造中あるいは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオ

ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約0.01重量%~約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%~約10重量%が好ましい。

【0114】

〔着色剤〕

さらに、本発明の感光性平版印刷版の感光層に、その着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させる事ができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%~約5重量%が好ましい。

【0115】

〔その他の添加剤〕

さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

【0116】

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、高分子バインダーと付加重合性化合物との合計重量に対し一

般的に10重量%以下の範囲で添加することができる。

【0117】

また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果強化のための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0118】

上記の感光層を塗設する際には、該感光層成分の光重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして、該中間層上に塗布するように供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

【0119】

前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用感光性平版印刷版としては、その被覆量

は乾燥後の重量で約 0.1 g/m^2 ~ 約 10 g/m^2 の範囲が適当である。より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0120】

〔支持体〕

本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、従来公知の、感光性平版印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的处理を施しても良い。

【0121】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板はさらに好ましい。また、特公昭48-18327号公報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0122】

アルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。

【0123】

以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金から

なる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。

【0124】

このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えばJIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ0.1mm～0.6mm程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には適宜必要に応じて後述の基板表面処理が施されてもよい。もちろん施されなくてもよい。

【0125】

〔粗面化処理〕

粗面化処理方法は、特開昭56-28893号公報に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立とするポールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

【0126】

その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は $50\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1～50%の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間1秒～30分、電流密度 $100\text{C}/\text{dm}^2 \sim 400\text{C}/\text{dm}^2$ の条件で交流及び／または直流電解を行うことが好ま

しい。

【0127】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃である。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。

以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さRaが0.2～0.5μmであれば、特に方法条件は限定しない。

【0128】

〔陽極酸化処理〕

以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム基板には、その後陽極酸化処理がなされる。陽極酸化処理は硫酸、リン酸、シュウ酸もしくは硼酸／硼酸钠トリウムの水溶液が単独もしくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0～10000ppm程度含まれても良い。陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは30～500g／リットル、処理液温10～70℃で、電流

密度 $0.1 \sim 40 \text{ A/m}^2$ の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲である。好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0129】

以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が $5 \sim 10 \text{ nm}$ 、ポア密度が $8 \times 10^{15} \sim 2 \times 10^{16} \text{ 個/m}^2$ の範囲に入るように処理条件は選択されなければならない。

【0130】

前記支持体表面の親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が施される。皮膜は Si 、または P 元素量として $2 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $4 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ で形成される。

塗布量はケイ光 X 線分析法により測定できる。

【0131】

上記の親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸が $1 \sim 30 \text{ 重量\%}$ 、好ましくは $2 \sim 15 \text{ 重量\%}$ であり、 25°C の pH が $10 \sim 13$ である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば $15 \sim 80^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 120 \text{ 秒}$ 浸漬することにより実施される。

【0132】

前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の pH を高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。

【0133】

なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第 IVB 族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第 IVB 族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チ

タンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。

【0134】

アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、さらに好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。

【0135】

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭46-27481号公報、特開昭52-58602号公報、特開昭52-30503号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

【0136】

[中間層]

本発明における感光性平版印刷版には、感光層と基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号公報、特開昭51-71123号公報、特開昭54-72104号公報、特開昭59-101651号公報、特開昭60-149491号公報、特開昭60-232998号公報、特開平2-304441号公報、特開平3-56177号公報、特開平4-282637号公報、特開平5-16558号公報、特開平5-246171号公報、特開平5-341532号公報、特開平7-159983号公報、特開平7-314937号公報、特開平8-202025号公報、特開平8-320551号公報、特開平9-34104号公報、特開平9-236911号公報、特開平9-269593号公報、特開平10-69092号公報、特開平10-115931号公報、特開平10-161317号公報、特開平10-260536号公報、特開平10-282679号公報、特開平10-282682号公報、特開平11-84674号公報、特開平10-69092号公報、特開平10-115931号公報、特開平11-

3 8 6 3 5 号公報、特開平 1 1 - 3 8 6 2 9 号公報、特開平 1 0 - 2 8 2 6 4 5 号公報、特開平 1 0 - 3 0 1 2 6 2 号公報、特開平 1 1 - 2 4 2 7 7 号公報、特開平 1 1 - 1 0 9 6 4 1 号公報、特開平 1 0 - 3 1 9 6 0 0 号公報、特開平 1 1 - 8 4 6 7 4 号公報、特開平 1 1 - 3 2 7 1 5 2 号公報、特開 2 0 0 0 - 1 0 2 9 2 号公報、特願平 1 1 - 3 6 3 7 7 号明細書、特願平 1 1 - 1 6 5 8 6 1 号明細書、特願平 1 1 - 2 8 4 0 9 1 号明細書、特願 2 0 0 0 - 1 4 6 9 7 号明細書等に記載のものを挙げる事ができる。

【 0 1 3 7 】

〔保護層〕

本発明の好ましい形態である光又は熱重合性感光層を有する感光性平版印刷版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の感光層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、この様な保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第 3、4 5 8、3 1 1 号明細書、特開昭 5 5 - 4 9 7 2 9 号公報に詳しく記載されている。

【 0 1 3 8 】

保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルおよびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例

としては71～100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げる事ができる。

【0139】

具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0140】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第292,501号明細書、米国特許第44,563号明細書には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報に詳しく記載されている。

【 0 1 4 1 】

その他、本発明の感光性平版印刷版から平版印刷版を製版するための製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。この様な加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部迄がかぶってしまう等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【 0 1 4 2 】

本発明の感光性平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いる事ができる。望ましい、光源の波長は300nmから1200nmであり、具体的にはレーザ各種の光源が好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、本発明の感光性平版印刷版の感光層成分は、高い水溶性のものを使用する事で、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、この様な構成の感光性平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光－現像といった方式を行う事もできる。

【 0 1 4 3 】

また、本発明の感光性平版印刷版に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

【 0 1 4 4 】

本発明の感光性平版印刷版は、露光された後、現像処理される。

かかる現像処理に使用される現像液としては、pH14以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有するpH8～12のアルカリ水溶液が使用される。例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、

同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0145】

また本発明の感光性平版印刷版の現像処理においては、現像液中にアニオン界面活性剤1～20重量%加えるが、より好ましくは、3～10重量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。

【0146】

アニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数8～22の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコールリン酸エステル塩類、たとえば $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エス

テルのスルホン酸塩類などが含まれる。

【0147】

必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を現像液に加えてもよい。有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は、使用時の現像液の総重量に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0148】

また、さらに必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他2-ホスホノブタントリカルボン酸-1,2,4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカル

ボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタン
トリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロ
キシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミ
ノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのよう
な有機ホスホン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤の最適量は使
用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時
の現像液中に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範
囲で含有させられる。

【0149】

更に、自動現像機を用いて、感光性平版印刷版を現像する場合には、処理量に
応じて現像液が疲労してくるので、補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力
を回復させてもよい。この場合米国特許第4, 882, 246号明細書に記載さ
れている方法で補充することが好ましい。

【0150】

また、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39
464号、同56-42860号、同57-7427号の各公報に記載されてい
る現像液も好ましい。

【0151】

このようにして現像処理された感光性平版印刷版は、特開昭54-8002号
、同55-115045号、同59-58431号等の各公報に記載されている
ように、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体
等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこ
れらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0152】

このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、
多数枚の印刷に用いられる。

【0153】

印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来よ
り知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1, C

L-2, CP, CN-4, CN, CG-1, PC-1, SR, IC (富士写真フイルム株式会社製) 等が挙げられる。

【0154】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0155】

(合成例1)

1, 1, 1-トリス (ヒドロキシメチル) エタン (120.2 g)、2-メトキシプロペン (75.0 g) をアセトン (300 ml) に懸濁し、0℃にて濃硫酸1滴を加えた後、1時間攪拌した。室温に戻し、さらに2時間攪拌した。アセトンを留去した後、減圧下 (1.7 mmHg)、70℃で得られる留分を採集することにより、(1, 4, 4-トリメチル-3, 5-ジオキサニル) メタン-1-オール (155.2 g) を得た。

【0156】

(合成例2)

cis-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物 (48.1 g)、合成例1で得た (1, 4, 4-トリメチル-3, 5-ジオキサニル) メタン-1-オール (46.3 g)、および4-(ジメチルアミノ) ピリジン (1.8 g) をテトラヒドロフラン (90 ml) に溶解し、6時間加熱還流した。テトラヒドロフランを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理することにより、2-((1, 4, 4-トリメチル-3, 5-ジオキサニル) メチル) オキシカルボニル) シクロヘキサジカルボン酸 (54.7 g) を得た。

【0157】

(合成例3)

合成例2で得た2-((1, 4, 4-トリメチル-3, 5-ジオキサニル) メチル) オキシカルボニル) シクロヘキサジカルボン酸 (31.4 g) をテトラヒドロフラン (100 ml) に溶解し、1規定塩酸 (40 ml) を加え、室温で2時間攪拌した。溶液を濃縮後、テトラヒドロフラン (100 ml) と無水硫酸

マグネシウム (100 g) を加え 1 時間静置した。その後、ろ過し、ろ液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理することにより、2-((3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル)-2-メチルプロピルメチル)オキシカルボニル)シクロヘキサンカルボン酸 (25.3 g) を得た。

【0158】

(合成例 4)

コンデンサー、攪拌機を備えた 500 ml の三口丸底フラスコに合成例 3 で得た 2-((3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル)-2-メチルプロピルメチル)オキシカルボニル)シクロヘキサンカルボン酸 (24.7 g)、分子量 1,000 のポリプロピレングリコール (10.0 g) を N, N-ジメチルアセトアミド (100 ml) に溶解した。これにヘキサメチレンジイソシアネート (3.4 g)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (20.0 g)、およびジラウリン酸ジ n-ブチルスズ (5 滴) を添加し、100℃にて 5 時間加熱攪拌した。その後、N, N-ジメチルアセトアミド (200 ml) およびメタノール (400 ml) にて希釈した。反応溶液を水 (4 l) 中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーをろ別し、水で洗浄後、真空下乾燥させることにより表 1 記載のウレタンポリマー (P-1) (50.5 g) を得た。ゲルパーミテーションクロマトグラフィー法により測定したこのポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で 4.2 万、酸価は 1.52 meq/g であった。

【0159】

(合成例 5)

合成例 4 において、メタノールの代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用いた以外同様にしてウレタンポリマー (P-2) (51.1 g) を得た。

【0160】

(合成例 6)

同様にして表 1 および表 2 記載のバインダーポリマー (P-3) ~ (P-30)、および比較サンプル (PR-1) ~ (PR-3) を得た。

【0161】

【表1】

表1

| バインダー ポリマー | 成分1 | 成分2 | 成分3 | 成分4 | 重合モル比 (仕込み) | ポリマー末端 キャッピング | 分子量 (万) | 酸価 (meq/g) |
|---------------|------|-------|-------|------|----------------|------------------|------------|---------------|
| P-1 | PO-1 | PD-13 | PI-1 | PI-7 | 45/5/10/40 | MeOH | 4.2 | 1.52 |
| P-2 | PO-1 | PD-13 | PI-1 | PI-7 | 45/5/10/40 | HEMA | 4.2 | 1.51 |
| P-3 | PO-1 | PD-1 | PI-2 | PI-8 | 40/10/20/30 | EtOH | 1.9 | 1.69 |
| P-4 | PO-1 | PD-4 | PI-3 | PI-5 | 20/30/15/35 | GDMA | 0.9 | 0.81 |
| P-5 | PO-1 | PD-5 | PI-5 | PI-6 | 40/10/25/25 | CHOH | 8.7 | 1.72 |
| P-6 | PO-1 | PD-8 | PD-12 | PI-1 | 5/30/15/50 | MeOH | 6.3 | 1.87 |
| P-7 | PO-1 | PD-9 | PD-11 | PI-7 | 10/25/15/50 | MeOH | 1.5 | 1.61 |
| P-8 | PO-1 | PD-12 | PD-13 | PI-4 | 40/5/5/50 | MPOH | 10.5 | 2.26 |
| P-9 | PO-1 | PO-7 | PI-3 | PI-4 | 35/15/45/5 | MPOH | 6.1 | 2.02 |
| P-10 | PO-1 | PO-9 | PO-16 | PI-3 | 15/30/5/50 | HEA | 4.8 | 2.02 |
| P-11 | PO-1 | PI-1 | PI-3 | PI-8 | 50/5/15/30 | HEMA | 6.2 | 1.92 |
| P-12 | PO-2 | PD-2 | PI-2 | PI-5 | 30/20/10/40 | GAMA | 8.1 | 1.44 |
| P-13 | PO-2 | PO-4 | PO-6 | PI-7 | 10/20/20/50 | CHOH | 12.9 | 1.79 |
| P-14 | PO-3 | PD-6 | PD-10 | PI-2 | 30/15/5/50 | MeOH | 7.3 | 1.50 |
| P-15 | PO-4 | PD-10 | PI-3 | PI-5 | 45/5/35/15 | MPOH | 2.3 | 1.72 |
| P-17 | PO-4 | PO-10 | PO-11 | PI-6 | 10/30/10/50 | HEA | 5.1 | 1.80 |
| P-18 | PO-5 | PD-3 | PD-6 | PI-1 | 25/5/20/50 | MeOH | 0.6 | 1.29 |
| P-19 | PO-6 | PO-12 | PD-13 | PI-1 | 15/15/20/50 | MPOH | 3.6 | 0.74 |
| P-20 | PO-6 | PD-14 | PI-1 | PI-4 | 45/5/35/15 | MeOH | 5.0 | 1.01 |

【0162】

【表2】

表2

| ハインダー ポリマー | 成分1 | 成分2 | 成分3 | 成分4 | 重合モル比 (仕込み) | ポリマー末端 キャッピング | 分子量 (万) | 酸価 (meq/g) |
|---------------|-------|-------|-------|------|----------------|------------------|------------|---------------|
| P-21 | PO-7 | PD-4 | PD-5 | PI-3 | 25/15/10/50 | HEA | 3.9 | 1.05 |
| P-22 | PO-8 | PD-2 | PD-12 | PI-4 | 40/5/5/50 | MPOH | 4.1 | 1.69 |
| P-23 | PO-9 | PO-15 | PI-3 | PI-8 | 5/45/5/45 | MeOH | 11.2 | 1.74 |
| P-24 | PO-11 | PD-1 | PD-12 | PI-1 | 30/10/10/50 | CHOH | 3.7 | 1.43 |
| P-25 | PO-11 | PI-1 | PI-5 | PI-8 | 50/10/5/35 | MPOH | 6.4 | 2.02 |
| P-26 | PO-13 | PD-5 | PI-3 | PI-4 | 15/35/5/45 | MPOH | 4.2 | 0.91 |
| P-27 | PO-14 | PD-6 | PD-14 | PI-7 | 35/10/5/50 | MeOH | 5.1 | 0.74 |
| P-28 | PO-15 | PD-11 | PD-13 | PI-7 | 5/25/20/50 | GAMA | 8.1 | 1.26 |
| P-29 | PO-15 | PD-13 | PI-3 | PI-5 | 45/5/20/30 | MPOH | 5.5 | 1.49 |
| P-30 | PO-16 | PD-4 | PD-9 | PI-7 | 35/5/10/50 | HEMA | 1.3 | 1.50 |
| PR-1 | PD-8 | PD-13 | PI-1 | PI-7 | 35/15/10/40 | MPOH | 4.5 | 1.05 |
| PR-2 | PD-1 | PD-5 | PD-8 | PI-3 | 5/10/35/50 | HEMA | 8.6 | 1.97 |
| PR-3 | PD-4 | PD-11 | PI-6 | PI-8 | 35/15/25/25 | MeOH | 2.1 | 0.97 |

【0163】

表1及び表2中に記載された各化合物は、次の通りである。

MeOH : メタノール

EtOH : エタノール

MPOH : 1-メトキシ-2-プロパノール

CHOH : シクロヘキシルアルコール

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

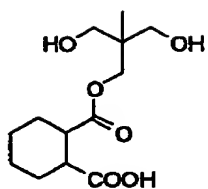
HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

GAMA : グリセロールアクリレートメタクリレート

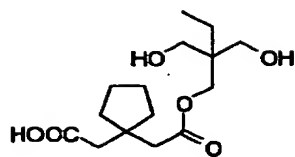
GDMA : グリセロールジメタクリレート

【0164】

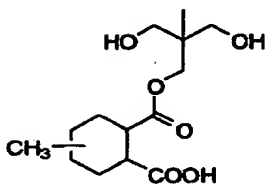
【化 15】



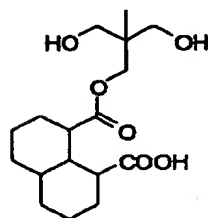
PO-1



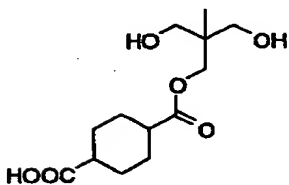
PO-5



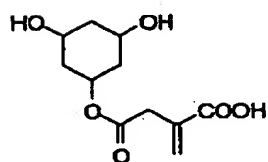
PO-2



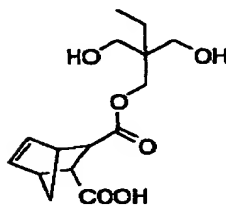
PO-6



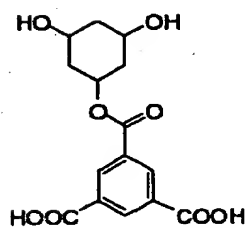
PO-3



PO-7



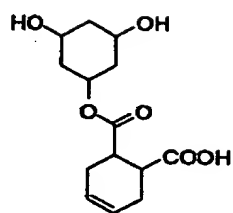
PO-4



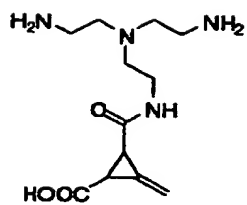
PO-8

【0165】

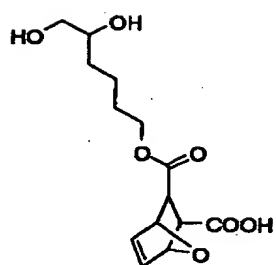
【化 16】



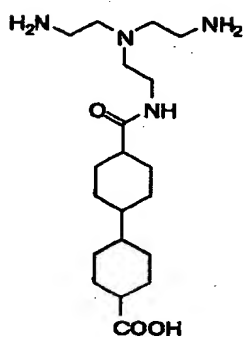
PO-9



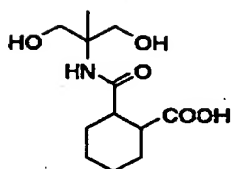
PO-13



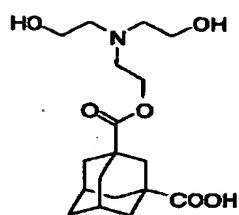
PO-10



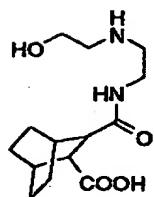
PO-14



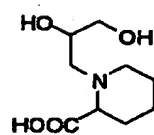
PO-11



PO-15



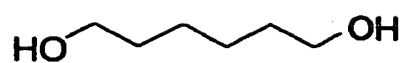
PO-12



PO-16

【0166】

【化 17】



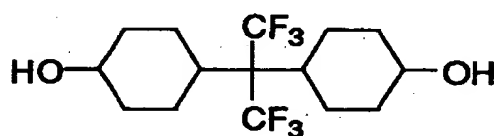
PD-1



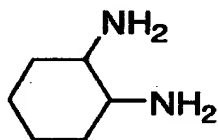
PD-2



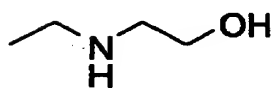
PD-3



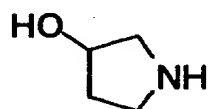
PD-4



PD-5



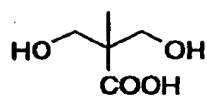
PD-6



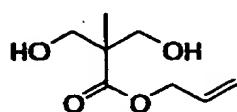
PD-7

【0167】

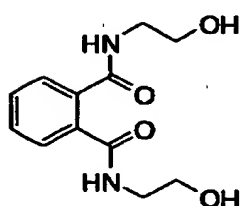
【化 18】



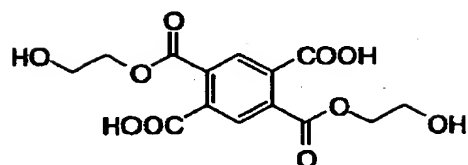
PD-8



PD-9



PD-10

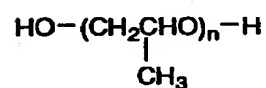


PD-11



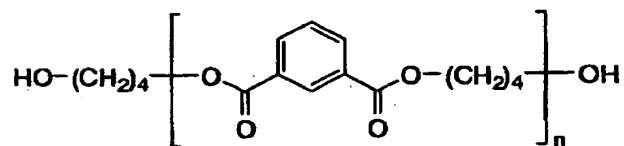
平均分子量 300
 $n \approx 7$

PD-12



平均分子量 1,000
 $n \approx 17$

PD-13

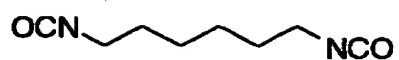


PD-14

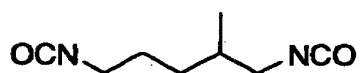
水酸基価 56.3 mg KOH/g

【0168】

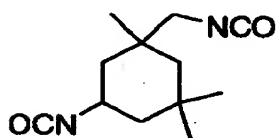
【化 19】



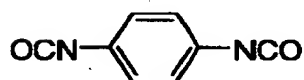
PI-1



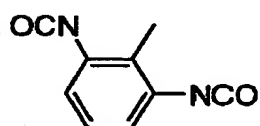
PI-2



PI-3



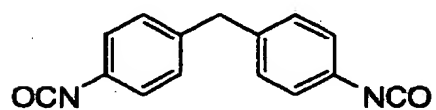
PI-4



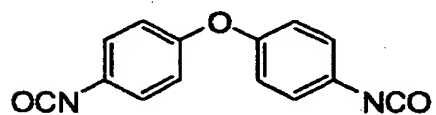
PI-5



PI-6



PI-7



PI-8

【0169】

(実施例 1~20、比較例 1~3)

以下の手順でネガ型感光性平版印刷版を作製し、印刷性能を評価した。結果を

表 3 に示す。

【 0 1 7 0 】

〔支持体の作成〕

厚さ 0. 2 4 m m、幅 1 0 3 0 m m の J I S A 1 0 5 0 アルミニウム板を用いて以下のように連続的に処理を行った。

【 0 1 7 1 】

(a) 既存の機械的粗面化装置を使って、比重 1. 1 2 の研磨剤 (パミス) と水の懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラー状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は 4 0 ~ 4 5 μ m 最大粒径は 2 0 0 μ m だった。ナイロンブラシの材質は 6・1 0 ナイロンを使用し、毛長 5 0 m m、毛の直径は 0. 3 m m であった。ナイロンブラシは ϕ 3 0 0 m m のステンレス製の筒に穴を開けて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラー (ϕ 2 0 0 m m) の距離は 3 0 0 m m であった。ブラシローラーはブラシを回転させる駆動モーターの負荷が、ブラシローラーをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 k w プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じで回転数は 2 0 0 r p m であった。

【 0 1 7 2 】

(b) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2. 6 重量%、アルミニウムイオン濃度 6. 5 重量%、温度 7 0 $^{\circ}$ C でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 0. 3 g / m² 溶解した。その後スプレーによる水洗を行った。

【 0 1 7 3 】

(c) 温度 3 0 $^{\circ}$ C の硝酸濃度 1 重量% 水溶液 (アルミニウムイオン 0. 5 重量% 含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【 0 1 7 4 】

(d) 6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 重量% 水溶液 (アルミニウムイオン 0. 5 重量%、

アンモニウムイオン 0.007 重量%含む)、温度 40℃であった。交流電源は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 2 msec、duty 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 255 C/cm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0175】

(e) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 重量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 重量%でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.2 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

【0176】

(f) 温度 60℃の硫酸濃度 25 重量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーによる水洗を行った。

【0177】

(g) 既存の二段給電電解処理法の陽極酸化装置 (第一および第二電解部長各 6 m、第一給電部長 3 m、第二給電部長 3 m、第一及び第二給電電極長各 2.4 m) を使って電解部の硫酸濃度 170 g/リットル (アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む)、温度 38℃で陽極酸化処理を行った。その後スプレーによる水洗を行った。この時、陽極酸化装置においては、電源からの電流は、第一給電部に設けられた第一給電電極に流れ、電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第一電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させ、第一給電部に設けられた電解電極を通り、電源に戻る。一方、電源からの電流は、第二給電部に設けられた第二給電電極に流れ、同様に電解液を介して板状アルミニウムに流れ、第二電解部で板状アルミニウムの表面に酸化皮膜を生成させるが、電源から第一給

電部に給電される電気量と電源から第二給電部に給電される電気量は同じであり、第二給電部における酸化皮膜面での給電電流密度は、約 25 A/dm^2 であった。第二給電部では、 1.35 g/m^2 の酸化皮膜面から給電することになった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m^2 であった。ここまでのアルミニウム支持体を [AS-1] とする。

【0178】

[親水化处理]

アルミニウム支持体 [AS-1] に、印刷版非画像部としての親水性を高めるため、シリケート処理を行った。処理は3号珪酸ソーダ1.5%水溶液を70℃に保ちアルミウェブの接触時間が15秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Siの付着量は 10 mg/m^2 であった。この基板を [AS-2] とする。

【0179】

[中間層の塗設]

下記の手順によりSG法の液状組成物（ソル液）を調整した。ビーカーに下記組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。

| | |
|------------------------|-------|
| テトラエトキシシラン | 38 g |
| 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン | 13 g |
| 85%リン酸水溶液 | 12 g |
| イオン交換水 | 15 g |
| メタノール | 100 g |

【0180】

この溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネチックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物（ソル液）を得た。このソル液をメタノール/エチレングリコール=20/1（重量比）で0.5重量%になるように希釈し、前記アルミニウム基板 [AS-1] にホイラー塗布し、100℃で1分乾燥させた。その時の塗布量は 3.5 mg/m^2 であった。この塗布量はケイ光X線分析法によりSi元素量を求め、それを塗布量とした。このように作成した支持体を [AS-3

】とする。

【0181】

次に、アルミニウム支持体〔AS-2〕に下記組成の液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被服量は10mg/m²であった。

【0182】

| | |
|--|------|
| エチルメタクリレートと2-アクリルアミド-2-メチル-1- プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比75：15の共重合体 | 0.1g |
| 2-アミノエチルホスホン酸 | 0.1g |
| メタノール | 50g |
| イオン交換水 | 50g |

【0183】

このように作成した支持体を〔AS-4〕とする。

【0184】

〔感光層の塗設〕

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成のネガ型感光性組成物を乾燥塗布量が表3記載の量となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ感光層を形成させた。

【0185】

(ネガ型感光性組成物)

| | |
|-----------------------|-------|
| 付加重合性化合物(表3中に記載の化合物) | 1.5g |
| バインダーポリマー(表3中に記載の化合物) | 2.0g |
| 増感色素(表3中に記載の化合物) | 0.2g |
| 光重合開始剤(表3中に記載の化合物) | 0.4g |
| 共増感色素(表3中に記載の化合物) | 0.4g |
| フッ素系ノニオン界面活性剤 | 0.03g |

(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-177)

| | |
|--------|-------|
| 熱重合禁止剤 | 0.01g |
|--------|-------|

(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)

| | |
|---------------------|--------|
| 下記組成の着色顔料分散物 | 2.0 g |
| メチルエチルケトン | 20.0 g |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル | 20.0 g |

【0186】

(着色顔料分散物組成)

| | |
|---|-------|
| Pigment Blue 15:6 | 15重量部 |
| アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (共重合モル比80／20、重量平均分子量 4万) | 10重量部 |
| シクロヘキサノン | 15重量部 |
| メトキシプロピルアセテート | 20重量部 |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル | 40重量部 |

【0187】

[保護層の塗設]

この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が 2 g/m^2 となるように塗布し、 100°C で2分間乾燥した。

【0188】

[ネガ型感光性平版印刷版の露光]

上記のようにして得られたネガ型感光性平版印刷版をFD-YAG(532nm)レーザー露光機(ハイデルベルグ社製プレートセッター:グーテンベルグ)を用い、版面露光エネルギー密度 $200\mu\text{J/cm}^2$ となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、2540dpi、175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光を行った。

【0189】

[現像/製版]

富士写真フイルム(株)製自動現像機FLP-813に、表3記載の現像液と富士写真フイルム(株)製フィニッシャーFP-2Wをそれぞれ仕込み、現像液温度 30°C 、現像時間18秒の条件で露光済みの版を現像/製版し、平版印刷版を得た。

【 0 1 9 0 】

〔画像部耐刷性試験〕

印刷機としてローランド社製 R 2 0 1 を使用し、インキとして大日本インキ化学工業社製グラフ G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性が良い。

【 0 1 9 1 】

〔網点耐刷性強制試験〕

印刷機としてローランド社製 R 2 0 1 を使用し、インキとして大日本インキ化学工業社製グラフ G (N) を使用した。印刷開始から 5, 0 0 0 枚目に富士写真フイルム (株) 製 P S プレートクリーナー C L - 2 を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1 0, 0 0 0 枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【 0 1 9 2 】

(実施例 2 1 ~ 3 0 、 比較例 4 ~ 6)

実施例 1 ~ 2 0 と同様に表 4 に示すネガ型感光性平版印刷版を作成し、該ネガ型感光性平版印刷版に関し性能を評価した。

【 0 1 9 3 】

以下に、表 3 および表 4 の中に記載された各化合物を示す。

【 0 1 9 4 】

〔付加重合性化合物〕

M - 1 : ペンタエルスリトールテトラアクリレート

(新中村化学工業 (株) 製 ; N K エステル A - T M M T)

M - 2 : グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレ

タンプレポリマー (共栄社化学 (株) 製 ; U A 1 0 1 H)

M - 3 : ジペンタエリスリトールアクリレート

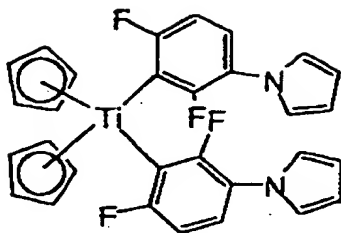
(新中村化学工業 (株) 製 ; N K エステル A - 9 5 3 0)

【 0 1 9 5 】

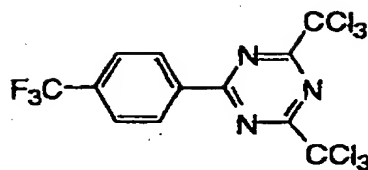
〔光重合開始剤用素材〕

【0196】

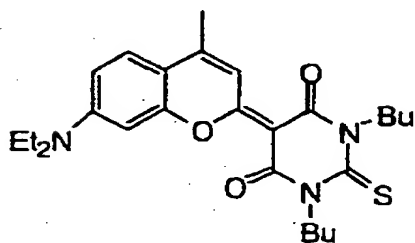
【化20】



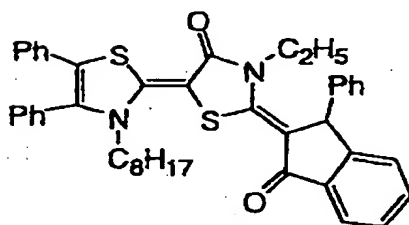
I-1



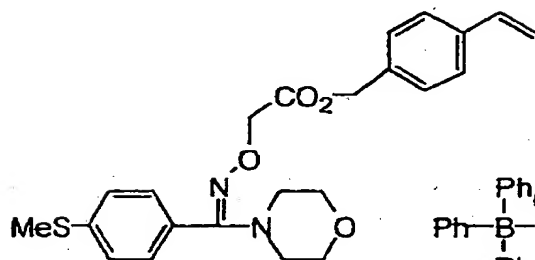
I-2



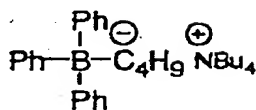
S-1



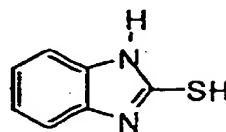
S-2



C-1



C-2



C-3

【0197】

〔バインダーポリマー〕

PA-1

メタクリル酸アリル（POC-1）／メタクリル酸共重合体（共重合モル比；80／20）

NaOH滴定により求めた実測酸価1.70meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量4.8万

【0198】

PA-2

メタクリル酸メチル／アクリロニトリル／N-[(4-スルファモイル)フェニル]メタクリルアミド共重合体(共重合モル比; 37/30/33)

GPC測定より求めた重量平均分子量4.9万

【0199】

[現像液]

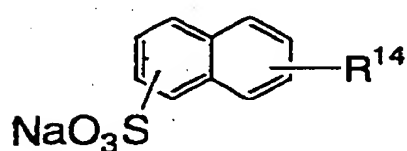
D-1

下記組成からなるpH10の水溶液

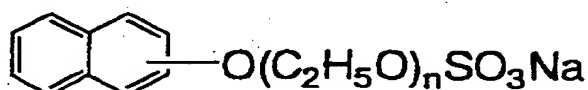
| | | |
|------------|------|-----|
| モノエタノールアミン | 0.1 | 重量部 |
| トリエタノールアミン | 1.5 | 重量部 |
| 下記式1の化合物 | 4.0 | 重量部 |
| 下記式2の化合物 | 2.5 | 重量部 |
| 下記式3の化合物 | 0.2 | 重量部 |
| 水 | 91.7 | 重量部 |

【0200】

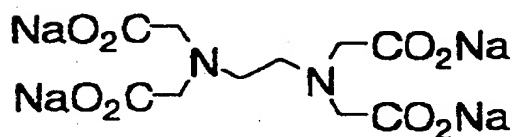
【化21】



(式1)



(式2)



(式3)

【0201】

上記(式1)中、R¹⁴は水素原子またはブチル基を表す。

【0202】

D-2

下記組成からなる水溶液

| | | |
|------------|------|-----|
| 1 Kケイ酸カリウム | 3.0 | 重量部 |
| 水酸化カリウム | 1.5 | 重量部 |
| 前記式3の化合物 | 0.2 | 重量部 |
| 水 | 95.3 | 重量部 |

【0203】

【表 3】

表 3

| No. | 支持体 | 感光層 | | | | | 現像液 | 耐刷性 | |
|--------|------|----------|-----------|--------|------|------|-----|-------------|-------|
| | | 付加重合性化合物 | バインダーポリマー | 光重合開始剤 | 増感色素 | 共増感剤 | | 画像部 (万枚) | 網点部 |
| 実施例 1 | AS-3 | M-1 | P-1 | I-1 | S-1 | C-1 | D-2 | 25 | 極めて良好 |
| 実施例 2 | AS-1 | M-1 | P-2 | I-1 | S-2 | C-1 | D-2 | 22 | 良好 |
| 実施例 3 | AS-3 | M-2 | P-4 | I-2 | S-1 | C-3 | D-2 | 33 | 極めて良好 |
| 実施例 4 | AS-1 | M-3 | P-5 | I-1 | S-2 | C-1 | D-1 | 39 | 良好 |
| 実施例 5 | AS-3 | M-2 | P-7 | I-1 | S-2 | C-2 | D-2 | 33 | 良好 |
| 実施例 6 | AS-3 | M-3 | P-9 | I-2 | S-1 | C-3 | D-2 | 27 | 極めて良好 |
| 実施例 7 | AS-3 | M-1 | P-11 | I-1 | S-1 | C-2 | D-2 | 28 | 良好 |
| 実施例 8 | AS-3 | M-1 | P-13 | I-2 | S-2 | C-1 | D-2 | 45 | 極めて良好 |
| 実施例 9 | AS-1 | M-2 | P-16 | I-2 | S-1 | C-1 | D-2 | 37 | 極めて良好 |
| 実施例 10 | AS-1 | M-1 | P-17 | I-2 | S-2 | C-2 | D-1 | 34 | 極めて良好 |
| 実施例 11 | AS-3 | M-2 | P-18 | I-1 | S-2 | C-1 | D-2 | 21 | 良好 |
| 実施例 12 | AS-3 | M-2 | P-20 | I-1 | S-2 | C-1 | D-1 | 27 | 極めて良好 |
| 実施例 13 | AS-1 | M-3 | P-22 | I-2 | S-1 | C-1 | D-2 | 30 | 極めて良好 |
| 実施例 14 | AS-3 | M-3 | P-23 | I-1 | S-2 | C-3 | D-1 | 23 | 極めて良好 |
| 実施例 15 | AS-3 | M-1 | P-24 | I-2 | S-1 | C-1 | D-2 | 27 | 良好 |
| 実施例 16 | AS-3 | M-2 | P-25 | I-1 | S-2 | C-1 | D-2 | 27 | 極めて良好 |
| 実施例 17 | AS-1 | M-3 | P-26 | I-2 | S-1 | C-1 | D-2 | 25 | 良好 |
| 実施例 18 | AS-3 | M-3 | P-27 | I-1 | S-2 | C-3 | D-1 | 35 | 極めて良好 |
| 実施例 19 | AS-1 | M-3 | P-28 | I-1 | S-2 | C-3 | D-1 | 30 | 良好 |
| 実施例 20 | AS-3 | M-1 | P-29 | I-2 | S-1 | C-1 | D-2 | 27 | 良好 |
| 比較例 1 | AS-3 | M-1 | PR-1 | I-1 | S-1 | C-1 | D-2 | 5 | 極めて良好 |
| 比較例 2 | AS-3 | M-3 | PR-2 | I-2 | S-2 | C-1 | D-2 | 14 | 版飛び |
| 比較例 3 | AS-3 | M-2 | PR-3 | I-1 | S-1 | C-2 | D-2 | 4 | 版飛び |

【0204】

【表4】

表4

| No. | 支持体 | 感光層 | | | | | | | 現像液 | 耐刷性 | | |
|--------|------|--------------|-----------|------|--------------|------------|------|------|-----|------------------------------|-------------|-------|
| | | 付加重合性 化合物 | バインダーポリマー | | 重量比 (1:2) | 光重合 開始剤 | 増感色素 | 共増感剤 | | 乾燥塗布量 (g/m ²) | 画像部 (万枚) | 網点部 |
| | | | 1 | 2 | | | | | | | | |
| 実施例 21 | AS-1 | M-1 | P-3 | P-6 | 5/5 | I-1 | S-2 | C-1 | 1.4 | D-2 | 30 | 良好 |
| 実施例 22 | AS-3 | M-3 | P-8 | P-21 | 6/4 | I-1 | S-1 | C-1 | 1.2 | D-2 | 28 | 良好 |
| 実施例 23 | AS-3 | M-2 | P-8 | P-30 | 7/3 | I-2 | S-1 | C-2 | 1.2 | D-2 | 34 | 良好 |
| 実施例 24 | AS-1 | M-2 | P-10 | P-21 | 8/2 | I-1 | S-2 | C-1 | 1.4 | D-1 | 33 | 良好 |
| 実施例 25 | AS-3 | M-1 | P-12 | P-28 | 9/1 | I-2 | S-2 | C-3 | 1.4 | D-1 | 21 | 極めて良好 |
| 実施例 26 | AS-3 | M-1 | P-14 | P-15 | 3/7 | I-2 | S-1 | C-1 | 1.6 | D-2 | 24 | 極めて良好 |
| 実施例 27 | AS-1 | M-2 | P-1 | PA-1 | 8/2 | I-1 | S-1 | C-1 | 1.4 | D-2 | 21 | 極めて良好 |
| 実施例 28 | AS-3 | M-3 | P-10 | PA-2 | 5/5 | I-1 | S-1 | C-1 | 1.4 | D-1 | 23 | 極めて良好 |
| 実施例 29 | AS-3 | M-2 | P-10 | PA-2 | 7/3 | I-2 | S-2 | C-3 | 1.7 | D-1 | 22 | 極めて良好 |
| 実施例 30 | AS-3 | M-1 | P-26 | PR-3 | 7/3 | I-2 | S-2 | C-1 | 1.2 | D-1 | 27 | 良好 |
| 比較例 4 | AS-3 | M-2 | PR-1 | PA-1 | 5/5 | I-2 | S-2 | C-1 | 1.3 | D-2 | 9 | 版飛び |
| 比較例 5 | AS-1 | M-2 | PR-1 | PA-2 | 8/2 | I-1 | S-1 | C-1 | 1.5 | D-2 | 7 | 良好 |
| 比較例 6 | AS-3 | M-3 | PR-3 | PA-1 | 9/1 | I-1 | S-1 | C-3 | 1.5 | D-1 | 10 | 版飛び |

【0205】

(実施例31～50、比較例7～9)

[感光層の塗設]

下記感光層塗布液を調整し、アルミニウム支持体〔AS-4〕にワイヤーバーを用いて乾燥後の被覆量が表5に記載の量になるように塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成した。

【0206】

感光層塗布液

| | |
|------------------------------|-------|
| 付加重合性化合物（表5中に記載の化合物） | 1.0g |
| バインダーポリマー（表5中に記載の化合物） | 1.0g |
| 赤外線吸収剤（IR-1） | 0.08g |
| 熱重合開始剤（表5中に記載の化合物） | 0.3g |
| フッ素系ノニオン界面活性剤 | 0.01g |
| （大日本インキ化学工業（株）製、メガファックF-176） | |
| ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 | 0.04g |
| メチルエチルケトン | 9.0g |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル | 8.0g |
| メタノール | 10.0g |

【0207】

[保護層の塗設]

この感光層上に必要に応じてポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度550）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、100℃で2分間乾燥した。

【0208】

[ネガ型感光性平版印刷版の露光]

上記のように得られたネガ型感光性平版印刷版を水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、解像度2400dpiの条件で露光した。

【0209】

〔現像／製版〕

露光後、富士写真フィルム（株）製自動現像機スタブロン900Nに、表5記載の現像液とフィニッシャー富士写真フィルム（株）製FN-6の1：1水希釈液現像をそれぞれ仕込み、30℃で現像／製版し、平版印刷版を得た。

【0210】

〔画像部耐刷性試験〕

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ化学工業社製グラフG（N）を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性が良い。

【0211】

〔網点耐刷性強制試験〕

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ化学工業製グラフG（N）を使用した。印刷開始から5,000枚目に富士写真フィルム（株）製PSプレートクリーナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0212】

【表 5】

表 5

| No. | 支持体 | 感光層 | | | | | | | 保護層 | 現像液 | 耐刷性 | |
|-------|------|----------|-----------|------|--------------|--------|------------------------------|-------------|-----|-----|-------|--|
| | | 付加重合性化合物 | バインダーポリマー | | 重量比 (1:2) | 熱重合開始剤 | 乾燥塗布量 (g/m ²) | 画像部 (万枚) | | | 網点部 | |
| | | | 1 | 2 | | | | | | | | |
| 実施例31 | AS-4 | M-3 | P-2 | なし | - | OI-1 | 1.4 | なし | D-3 | 38 | 極めて良好 | |
| 実施例22 | AS-4 | M-3 | P-3 | なし | - | OI-1 | 1.2 | あり | D-3 | 40 | 良好 | |
| 実施例33 | AS-1 | M-2 | P-5 | なし | - | OI-2 | 1.2 | なし | D-2 | 25 | 良好 | |
| 実施例34 | AS-4 | M-1 | P-7 | なし | - | OI-1 | 1.2 | あり | D-1 | 33 | 極めて良好 | |
| 実施例35 | AS-2 | M-3 | P-11 | なし | - | OI-2 | 1.3 | なし | D-3 | 21 | 極めて良好 | |
| 実施例36 | AS-4 | M-3 | P-14 | なし | - | OI-3 | 1.1 | なし | D-3 | 28 | 極めて良好 | |
| 実施例37 | AS-3 | M-2 | P-16 | なし | - | OI-1 | 1.3 | あり | D-3 | 32 | 極めて良好 | |
| 実施例38 | AS-3 | M-2 | P-19 | なし | - | OI-1 | 1.3 | なし | D-2 | 23 | 極めて良好 | |
| 実施例39 | AS-4 | M-1 | P-21 | なし | - | OI-2 | 1.3 | なし | D-1 | 36 | 極めて良好 | |
| 実施例40 | AS-4 | M-1 | P-23 | なし | - | OI-2 | 1.5 | あり | D-1 | 27 | 良好 | |
| 実施例41 | AS-3 | M-3 | P-25 | なし | - | OI-3 | 1.2 | あり | D-3 | 30 | 良好 | |
| 実施例42 | AS-3 | M-3 | P-27 | なし | - | OI-1 | 1.3 | なし | D-2 | 24 | 良好 | |
| 実施例43 | AS-4 | M-3 | P-29 | なし | - | OI-2 | 1.4 | なし | D-1 | 34 | 良好 | |
| 実施例44 | AS-4 | M-2 | P-10 | P-6 | 8/2 | OI-1 | 1.2 | あり | D-3 | 33 | 良好 | |
| 実施例45 | AS-2 | M-1 | P-12 | P-24 | 9/1 | OI-3 | 1.2 | なし | D-3 | 21 | 極めて良好 | |
| 実施例46 | AS-4 | M-3 | P-14 | PR-1 | 8/2 | OI-2 | 1.3 | なし | D-2 | 24 | 極めて良好 | |
| 実施例47 | AS-4 | M-2 | P-1 | PA-1 | 8/2 | OI-2 | 1.3 | なし | D-1 | 36 | 極めて良好 | |
| 実施例48 | AS-3 | M-3 | P-10 | PA-2 | 5/5 | OI-1 | 1.4 | あり | D-3 | 23 | 極めて良好 | |
| 実施例49 | AS-3 | M-2 | P-10 | PA-2 | 7/3 | OI-1 | 1.1 | なし | D-3 | 22 | 極めて良好 | |
| 実施例50 | AS-1 | M-3 | P-26 | PR-3 | 7/3 | OI-2 | 1.3 | なし | D-1 | 27 | 良好 | |
| 比較例7 | AS-4 | M-3 | PR-1 | なし | - | OI-1 | 1.3 | なし | D-1 | 3 | 版飛び | |
| 比較例8 | AS-4 | M-2 | PR-2 | なし | - | OI-1 | 1.2 | なし | D-3 | 5 | 良好 | |
| 比較例9 | AS-4 | M-3 | PR-3 | PA-1 | 9/1 | OI-3 | 1.2 | あり | D-3 | 10 | 版飛び | |

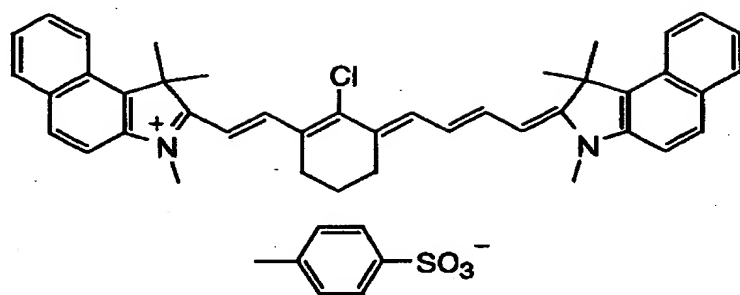
【0213】

〔表5中の熱重合開始剤〕

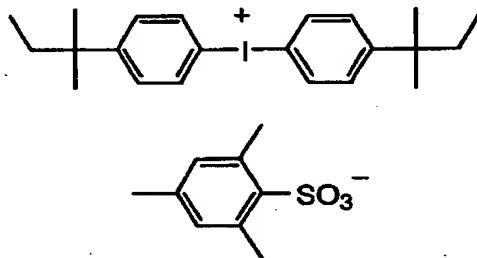
【0214】

【化22】

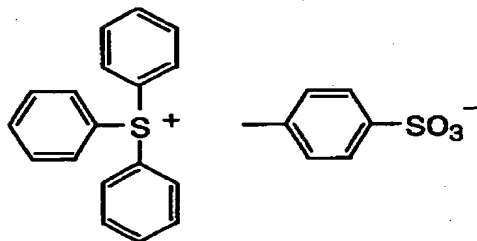
IR-1



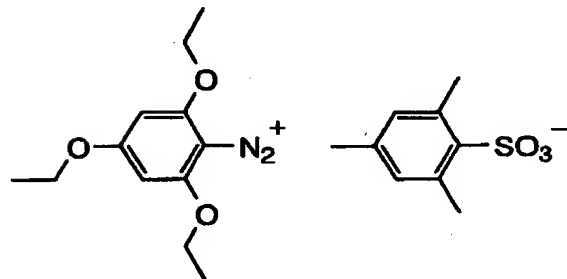
OI-1



OI-2



OI-3



【0215】

〔表 5 中の現像液〕

D-3

| | |
|------------------------------------|---------|
| 炭酸ナトリウムの一水和物 | 10 g |
| 炭酸水素カリウム | 10 g |
| イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム | 15 g |
| ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム | 15 g |
| エチレングリコールモノナフチルエーテルモノスルフェートのナトリウム塩 | 10 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 1 g |
| エチレンジアミン 4 酢酸四ナトリウム | 0.1 g |
| イオン交換水 | 938.9 g |

【0216】

表 3～5 から明らかなように、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する感光層を設けた本発明に係わる感光性平版印刷版からは、非常に優れた耐刷性有する印刷版が得られた。

【0217】

【発明の効果】

本発明の感光性平版印刷版は、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する感光層を有することによって、非常に高い耐刷性を有する平版印刷版を与える。また、本発明の感光性平版印刷版はレーザ光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い耐刷性を有する平版印刷版を与えことができ、レーザ光による走査露光に適しており、高速での書き込みが可能であり、高い生産性を併せ持つ感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、カルボキシル基を直接または間接的に置換基として有する脂肪族環状構造を有するポリウレタン樹脂バインダーを含有する感光層を有することを特徴とし、該感光層に、さらに少なくとも光または熱重合開始剤、および付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有してなる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼210番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |